

Europäisches Patentamt European Patent Office Office européen des brevets



EP 1 033 161 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

06.09.2000 Patentblatt 2000/36

(51) Int Cl.7: **B01D 53/94**, B01J 23/50, F01N 3/08

(21) Anmeldenummer: 99123380.0

(22) Anmeldetag: 24.11.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:

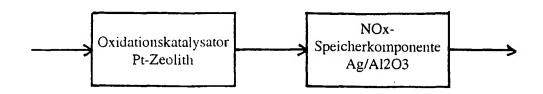
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 25.02.1999 DE 19908023

(71) Anmelder: DORNIER GmbH 88039 Friedrichshafen (DE) (72) Erfinder:

- Schaeffner, Guido 88263 Horgenzell (DE)
- · Andorf, Renato, Dr. 88090 Immenstaad (DE)
- · Plog, Carsten, Dr. 88677 Markdorf (DE)
- (74) Vertreter: Meel, Thomas **Dornier GmbH** LHG 88039 Friedrichshafen (DE)
- Verfahren und Anordnung zur Speicherung von in einem Gas enthaltenen Stickstoffoxiden (54)
- Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Speicherung von in einem Gas enthaltenen Stickoxiden, wobei die Stickoxide an einem Ag-haltigen Feststoff ge-

speichert werden. Gemäß der Erfindung wird dem Aghaltigen Feststoff ein katalytisch wirkender Feststoff mit Oxidationseigenschaften vorgeschaltet.



[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren sowie ein Element zur Speicherung von in einem Gas enthaltenen Stickoxiden (NOx). Bei dem stickoxidhaltigen Gas handelt es sich insbesondere um das Abgas eines Verbrennungsmotors.

[0002] Weltweit beschäftigen sich zahlreiche Arbeitsgruppen mit der Entwicklung von Katalysatoren zur Entstickung magermotorischer Abgase. Eine Entwicklungsrichtung, die derzeit sehr intensiv verfolgt wird, liegt in den sogenannten NOx-Speicherkatalysatoren / 1,2/, die u.a. im Abgas magermix-betriebener Ottomotoren eingesetzt werden sollen. Die Stickoxide werden dabei im Magerbetrieb des Motors gespeichert und in fetten Betriebsphasen wieder freigesetzt und gleichzeitig an einem konventionellen Dreiwegekatalysator zu N2 umgesetzt. Der Katalysator setzt sich entsprechend aus zwei Materialkomponenten, dem NOx-Speichermaterial und dem Dreiwegekatalysator, zusammen. Das NOx-Speichermaterial speichert die Stickoxide dabei als Nitrate. Als Feststoffkomponenten werden dazu Alkali- und Erdalkaliverbindungen eingesetzt.

[0003] Ein entscheidendes Problem, das den Einsatz des NOx-Speicherkatalysators derzeit nicht ermöglicht, ist die unzureichende Resistenz gegen schwefelhaltige Komponenten im Abgas und gegen hohe Temperaturen. Ein weiteres Problem besteht darin, daß dieser Katalysatortyp aufgrund der für die Nitratspeicherung erforderlichen Oxidation des NO zu NO2 erst oberhalb einer bestimmten Temperatur (ca. 200°C) einsetzbar ist. Im gesetzlich vorgeschriebenen Fahrtestzyklus kann daher der Niedertemperaturbereich (in Europa: Kaltstart und ECE) nicht abgedeckt werden.

[0004] Ag-haltige Materialien als NOx-Speicherkomponente in derartigen Speicherkatalysatoren wurden bereits als mögliche Alternative vorgeschlagen /3/. Die Fähigkeit Ag-haltiger Feststoffe, Stickoxide (NOx) lambda-abhängig speichern und wieder freisetzen zu können, wird in /3/ ebenfalls beschrieben.

[0005] Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur NOx-Speicherung zu schaffen, mit dem die NOx-Speicherkapazität Ag-haltiger Materialien in kohlenwasserstoffhaltigen Atmosphären erhöht werden kann. Ein Element zur NOx-Speicherung ist ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

[0006] Die NOx-Beladungskapazität Ag-haltiger Materialien beeinflußt entscheidend die Leistungsfähigkeit des NOx-Speicherkatalysators, in denen diese Materialien als Komponente eingesetzt werden. Laboruntersuchungen zeigen, daß die Beladungskapazität und die Zeit bis zum Durchbruch der Stickoxide des Ag-haltigen Feststoffes vom Kohlenwasserstoffgehalt (Kohlenwasserstoff wird im folgenden auch mit HC abgekürzt) in der vorherrschenden Atmosphäre beeinflußt wird. Hohe Kohlenwasserstoffgehalte führen zu verminderten NOx-Beladungen und verkürzten Durchbruchszeiten. Höchste NOx-Beladung und längste Durchbruchszeiten

werden entsprechend nur in HC-freier Atmosphäre erzielt

[0007] Erfindungsgemäß wird zur Erhöhung der NOx-Beladungskapazität und der NOx-Durchbruchszeit des Ag-haltigen Materials in HC-haltigen Atmosphären dieses mit einem katalytisch wirkenden Feststoff mit Oxidationseigenschaften (im folgenden auch Oxidationskatalysator genannt) kombiniert. Dabei wird dem Aghaltigen Feststoff (im folgenden auch NOx-Speicherkomponente genannt) ein katalytisch wirkender Feststoff mit Oxidationseigenschaften vorgeschaltet. Der Ausdruck 'vorgeschaltet' ist dabei in zeitlichem Sinn zu verstehen, d.h. das NOx-haltige Gas wird zuerst an den Katalysator mit Oxidationseigenschaften geführt und erst danach an den Ag-haltigen Feststoff.

[0008] Der Oxidationskatalysator bewirkt die Verbrennung der Kohlenwasserstoffe zu Kohlendioxid und Wasser, so daß das Gas nach Passieren des Oxidationskatalysators im wesentlichen HC-frei ist.

[0009] Am Oxidationskatalysator erfolgt neben der Kohlenwasserstoffverbrennung zusätzlich eine Oxidation von NO zu NO2. Da NO2 besser als NO am Ag-haltigen Material gespeichert werden kann, führt dieses zu einer zusätzlichen Erhöhung der Beladungskapazität und der NOx-Durchbruchszeit. Somit kann auch in Gasen, die keinen oder nur einen sehr geringen HC-Anteil aufweisen, eine merkliche Erhöhung von Beladungskapazität und der NOx-Durchbruchszeit erreicht werden. [0010] Oxidationskatalysator und NOx-Speicherkom-

ponente können als räumlich separierte Elemente ausgebildet sein, die seriell im Abgasstrom angeordnet werden. Alternativ dazu können beide Komponenten in Schichten übereinander auf einem Träger angeordnet sein. Die untere Schicht bildet dabei die NOx-Speicherkomponente, die obere Schicht der Oxidationskatalysator.

[0011] Im Falle der räumlich separierten Anordnung ist das den Oxidationskatalysator verlassende Gas HC-frei, wodurch nach dem zuvor beschriebenen Effekt höhere NOx-Beladungen am Ag-haltigen Feststoff erzielbar sind. Im Falle der Schichtanordnung beider Feststoffe diffundiert das Reaktionsgas durch die den Oxidationskatalysator enthaltende Schicht, in der die Kohlenwasserstoffe verbrannt werden. Das HC-freie Gas tritt dann in die Schicht aus Ag-haltigem Feststoff ein, in der die Speicherung der Stickoxide erfolgt.

[0012] Der Ag-haltige Feststoff kann insbesondere elementares Ag, Ag2O, Ag2CO3, AgOH, Ag2SO4 oder ein Gemisch aus mehreren dieser Verbindungen enthalten.

[0013] Der katalytisch wirkende Feststoff mit Oxidationseigenschaften kann z.B. ein Edelmetall wie Pt, Pd, Rh, Ir, Au, Ru oder Os oder ein Gemisch aus mehreren Edelmetallen enthalten.

[0014] Sowohl der Ag-haltige Feststoff als auch der katalytisch wirkende Feststoff sind vorteilhaft auf mikroporösen Trägersubstanzen (washcoat) aufgebracht, z. B. Al2O3, CeO2, La-haltiges CeO2, ZrO2, La-haltiges

45

50

55

10

15

30

ZrO2, SiO2, TiO2, Mg-Al-Mischoxid, Si-Al-Mischoxid, Zeolithe oder ein Gemisch aus mehreren dieser Verbindungen.

[0015] Ag-haltiger Feststoff und katalytisch wirkender Feststoff sind insbesondere auf keramischen oder metallischen Trägern aufgebracht.

[0016] Das erfindungsgemäße Element kann insbesondere in einem NOx-Speicherkatalysator enthalten sein, wo es in Verbindung mit einem Dreiwegekatalysator zur Entstickung motorischer Abgase eingesetzt wird. Dabei werden in einer besonders vorteilhaften Ausführung die Stickoxide bei lambda-Werten des stickoxidhaltigen Gases > 1 in dem Ag-haltigen Feststoff gespeichert und bei lambda-Werten des Gases <= 1 an dem Ag-haltigen Feststoff wieder freigesetzt. Die freigesetzten Stickoxide werden an dem katalytischen Feststoff mit Dreiwegeeigenschaften zu Stickstoff umgesetzt.

[0017] Durch die Erfindung kann ein Beitrag zur Erfüllung zukünftiger Abgasgrenzwerte für Dieselmotoren sowie stöchiometrisch und magerbetriebenen Ottomotoren geleistet werden.

[0018] Die Erfindung wird anhand von Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

- Fig. 1 eine erste Ausführung des erfindungsgemäßen Elements zur NOx-Speicherung;
- Fig. 2 eine weitere Ausführung des erfindunggemäßen Elements zur NOx-Speicherung;
- Fig. 3 den zeitlichen Verlauf der NOx-Konzentration nach NOx-Speicherkomponente für Ag/Al2O3 ohne erfindungsgemäßen Oxidationskatalysator in Anwesenheit von Propen (Reaktionsbedingungen: T(ein) = 350°C, RG 10.000 1/h, 270 Vol-ppm NO, 1000 Vol-ppm Propen, 10 Vol-% O2, 10 Vol-% H2O, 10 Vol-% CO2, Rest N2);
- Fig. 4 t₁₀-Zeiten für Ag/Al2O3 allein (linke Spalte) und mit Oxidationskatalysator (rechte Spalte) jeweils ohne Kohlenwasserstoff (links) und in Anwesenheit von Propen (Mitte) und Oktan (rechts), Reaktionsbedingungen: T(ein) = 350°C, RG 10.000 1/h, 270-330 Vol-ppm NO, 900 Vol-ppm Propen bzw. 700 ppm Oktan, 10 Vol-% O2, 10 Vol-% H2O, 10 Vol-% CO2, Rest N2;
- Fig. 5 Beladungskapazität für Ag/Al2O3 allein (linke Spalte) und mit Oxidationskatalysator (rechte Spalte) jeweils ohne Kohlenwasserstoff (links) und in Anwesenheit von Propen (Mitte) und Oktan (rechts), Reaktionsbedingungen: T(ein) = 350°C, RG 10.000 1/h, 270-330 Volppm NO, 900 Vol-ppm Propen bzw. 700 ppm Oktan, 10 Vol-% O2, 10 Vol-% H2O, 10 Vol-% CO2, Rest N2.

[0019] Fig. 1 zeigt eine erste Ausführung des erfindungsgemäßen Elements zur NOx-Speicherung. Dabei sind Oxidationskatalysator und NOx-Speicherkompo-

nente räumlich getrennt voneinander seriell im Abgasstrom angeordnet. Der Oxidationskatalysator kann z.B. ein Pt-haltiger Feststoff sein, der auf einem Zeolithmaterial als mikroporöser Trägersubstanz aufgebracht ist. Die stromabwärts angeordnete NOx-Speicherkomponente umfaßt den Ag-haltigen Feststoff, der zum Beispiel auf einer mikroporösen Trägersubstanz aus Al2O3 aufgebracht ist.

[0020] Fig. 2 zeigt eine weitere Ausführung des erfindungsgemäßen Elements zur NOx-Speicherung. Hierbei sind Oxidationskatalysator und NOx-Speicherkomponente in übereinanderliegenden Schichten auf einem Träger, z.B. aus Keramik aufgebracht. Auch in dieser Ausführung sind der Ag-haltige Feststoff der NOx-Speicherkomponente und der katalytisch wirkende Feststoff mit Oxidationseigenschaften auf einer mikroporösen Trägersubstanz aufgebracht.

[0021] Im folgenden werden Ergebnisse von Versuchen beschrieben, bei denen die NO-Beladungskapazität sowie die Adsorptionsdauer (Zeitdauer bis zum beginnenden Durchdruch von NOx) der Stickoxide am Ag/ Al2O3 jeweils in An- und Abwesenheit eines Kohlenwasserstoffs (beispielhaft: Propen und Oktan) bestimmt wurden. In weiteren Versuchen wurde der NOx-Speicherkomponente in erfindungsgemäßer Weise ein Pthaltiger Oxidationskatalysator (Pt/Zeolith) vorgeschaltet. Das NOx-Speichermaterial und der Oxidationskatalysator lagen dabei beschichtet auf keramischen Wabenkörpern vor. Der Ag-Gehalt der Speicherkomponente betrug 40 ma-% (bezogen auf die Gesamtmasse [Ag+Al2O3]). Der Pt-Gehalt des Oxidationskatalysators betrug 7,5 ma-% (bezogen auf die Gesamtmasse (Pt+Zeolith)).

[0022] In Fig. 3 ist zunächst ein beispielhafter Verlauf der NOx-Konzentration am Ausgang der NOx-Speicherkomponente während des Beladungsvorganges für Ag/Al2O3 ohne erfindungsgemäßen Oxidationskatalysator gezeigt. In einer anfänglichen Phase, in der die Ausgangskonzentration annähernd Null beträgt, wird ei-40 ne Totaladsorption der Stickoxide beobachtet. Nach ca. 3 Minuten beginnt dann am Reaktorausgang der Durchbruch der Stickoxide, der mit einem entsprechenden Anstieg der Konzentration verbunden ist. Die Zeit, nach der die NOx-Ausgangskonzentration 10 % des Ein-45 gangswertes erreicht, wird dabei im folgenden als t10-Wert bezeichnet. Für die Anwendung des NOx-Speichermaterials als Komponente von NOx-Speicherkatalysatoren im motorischen Abgas wird ein hoher t₁₀-Wert angestrebt. Er hängt sowohl vom Speichermaterial als 50 auch von den vorherrschenden Reaktionsbedingungen (z.B. Raumgeschwindigkeit, NOx-Konzentration) ab. In der dargestellten Kurve beträgt der t₁₀-Wert 4,1 Minuten. Nach dieser Zeit erreicht die NOx-Ausgangskonzentration ca. 27 ppm (= 10 % der Eingangskonzentra-55 tion von 270 ppm).

[0023] Die zweite wichtige Größe, die die Qualität des Speichermaterials kennzeichnet, ist neben dem t₁₀-Wert die NO-Beladungskapazität. Sie wird als Differenz

20

25

der zugespeisten zur austretenden NOx-Menge ermittelt und in Gramm NO pro Liter Wabenkörpervolumen angegeben. Mit dem beschriebenen Ag/Al2O3-Speichermaterial wird unter den genannten Bedingungen eine NO-Beladungskapazität von 0,72 gNO pro Liter Wabenkörper erzielt.

[0024] Im folgenden werden vergleichend die t_{10} -Werte und die NO-Beladungskapazitäten für Ag/Al2O3 allein, d.h. ohne Oxidationskatalysator und gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren, bei dem dem Ag-/Al2O3-Speicher ein Oxidationskatalysator (OxiKat) vorgeschaltet ist, dargestellt. Als Oxidationskatalysator wurde dabei ein Pt/Zeolith-Katalysator eingesetzt.

[0025] In Fig. 4 sind die $\rm t_{10}$ -Werte dargestellt. Der negative Einfluß des Kohlenwasserstoffs ist deutlich zu erkennen. Die $\rm t_{10}$ -Werte betragen 4,1 Minuten und 3,1 Minuten bei Verwendung von Propen (900 ppm) und Oktan (700 ppm) gegenüber 6,7 Minuten in kohlenwasserstofffreier Atmosphäre. Durch erfindungsgemäßes Vorschalten des Oxidationskatalystors kann nun im Falle des Propen die $\rm t_{10}$ -Phase auf 6,0 Minuten (+46%) und im Falle von Oktan auf 4,2 Minuten (+35%) erhöht werden. Auch in kohlenwasserstofffreier Atmosphäre kann die $\rm t_{10}$ -Phase durch Vorschalten des Oxidationskatalysators von 6,7 auf 8,5 Minuten erhöht werden. Dieses ist - wie oben beschrieben - auf die Oxidation von NO zu NO2 am Platin, die ebenfalls eine verbesserte Speicherung bewirkt, zurückzuführen.

[0026] In Fig. 5 sind die NO-Beladungskapazitäten für beide Verfahrensvarianten und unterschiedliche Kohlenwasserstoffatmosphären dargestellt. Es ist die gleiche Tendenz feststellbar, wie sie bei den t10-Werten beobachtet wird. Die Anwesenheit eines Kohlenwasserstoffs führt zu deutlich verminderten Beladungskapazitäten. In kohlenwasserstofffreier Atmosphäre wird eine NO-Beladungskapazität von 1,06 gNO pro Liter Wabenkörper erzielt. Dagegen beträgt diese in Anwesenheit von 900 ppm Propen nur noch 0,72 g/Liter, in Anwesenheit von 700 ppm Oktan nur noch 0,42 g/Liter. Durch erfindungsgemäßes Vorschalten eines Oxidationskatalysators kann im Falle von Propen die Beladungskapazität auf 0,97 g/Liter erhöht werden (+35%). Bei Oktan als Kohlenwasserstoff wird die NO-Beladung auf 0,72 g/Liter erhöht (+71%). Das Vorschalten des Oxidationskatalysators bewirkt aus dem zuvor beschriebenen Grund auch in kohlenwasserstofffreier Atmosphäre eine Erhöhung der Beladungskapazität.

In der Beschreibung zitierte Stand der Technik

[0027]

/1/ Shin'ichi Matsumoto, Catal. Today, 29 (1996) 43 /2/ W. Boegner, M. Kraemer, B. Krutzsch, S. Pischinger, D. Voigtländer, G. Wenninger, F. Wirbeleit, M.S. Brogan, R. J. Brisley et al., Appl. Catal., B7 (1995) Nr. 1-2, S. 153-171 /3/ EP 0 890 389

Patentansprüche

- Verfahren zur Speicherung von in einem Gas enthaltenen Stickoxiden, wobei die Stickoxide an einem Ag-haltigen Feststoff gespeichert werden, dadurch gekennzeichnet, daß dem Ag-haltigen Feststoff ein katalytisch wirkender Feststoff mit Oxidationseigenschaften vorgeschaltet wird.
- 10 2. Element zur Speicherung von in einem Gas enthaltenen Stickoxiden, mit einem Ag-haltigen Feststoff als Speichermaterial für die Stickoxide, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich ein katalytisch wirkender Feststoff mit Oxidationseigenschaften vorhanden ist.
 - Element nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der katalytisch wirkende Feststoff in Schichtform auf den Ag-haltigen Feststoff aufgebracht ist.
 - 4. Element nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der katalytisch wirkende Feststoff als separate Komponente räumlich getrennt vom Ag-haltigen Feststoff angeordnet ist.
 - Element nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Ag-haltige Feststoff elementares Ag oder Ag2O oder Ag2CO3 oder AgOH oder Ag2SO4 oder ein Gemisch aus mehreren dieser Verbindungen enthält.
 - 6. Element nach einem der vorangehenden Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der katalytisch wirkende Feststoff mit Oxidationseigenschaften ein Edelmetall, z.B. Pt, Pd, Rh, Ir, Au, Ru oder Os oder ein Gemisch aus mehreren Edelmetallen enthält.
- Element nach einem der vorangehenden Ansprüchen 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Ag-haltige Feststoff und/oder der katalytisch wirkende Feststoff jeweils auf mikroporösen Trägersubstanzen aufgebracht sind, z.B. Al2O3, CeO2, La-haltiges CeO2, ZrO2, La-haltiges ZrO2, SiO2, TiO2, Mg-Al-Mischoxid, Si-Al-Mischoxid, Zeolithe oder ein Gemisch aus mehreren dieser Verbindungen.
- 8. Verwendung eines Elements nach einem der vorangehenden Ansprüche in Verbindung mit einem katalytischen Feststoff mit Dreiwegeeigenschaften zur Entstickung motorischer Abgase.
- 55 9. Verwendung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Stickoxide bei lambda-Werten des stickoxidhaltigen Gases > 1 in dem Ag-haltigen Feststoff gespeichert werden und bei lambda-Wer-

ten des Gases <= 1 an dem Ag-haltigen Feststoff freigesetzt werden und an dem katalytischen Feststoff mit Dreiwegeeigenschaften zu Stickstoff umgesetzt werden.

 $\underline{\underline{Fig.1}}$

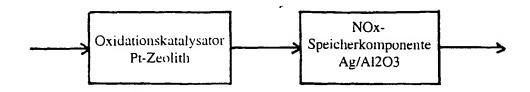


Fig. 2

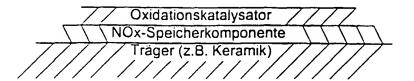


Fig. 3

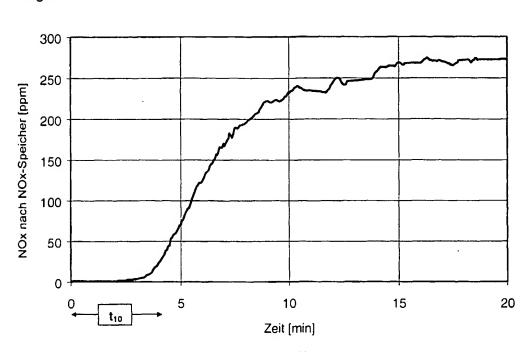
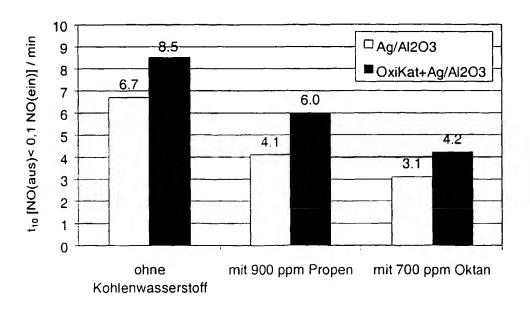
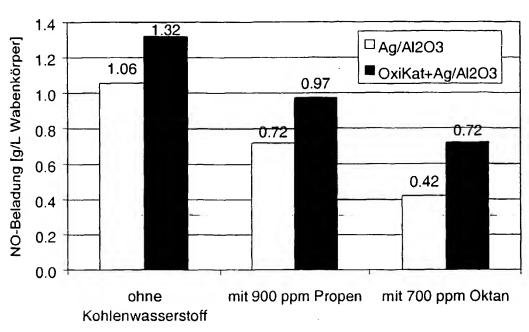


Fig. 4









Europäisches EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung EP 99 12 3380

	EINSCHLÄGIGI	DOKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokur der maßgeblich	nents mit Angabe, soweit erforderlich, en Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CL7)
X,D	EP 0 890 389 A (DOF 13. Januar 1999 (19 * das ganze Dokumer	99-01-13)	1-9	B01D53/94 B01J23/50 F01N3/08
X	WO 98 56492 A (BASF (DE); DAIMLER BENZ MARTIN) 17. Dezembe * Ansprüche 1,24-27	AG (DE); HARTWEG er 1998 (1998-12-17)	1-9	
A	(FR); FORD MOTOR CO 11. Juni 1997 (1997	7-06-11) 28 - Spalte 4, Zeile 51;		
A	EP 0 664 147 A (TOY 26. Juli 1995 (1995 * Seite 3, Zeile 21 1; Abbildungen 1-3	-07-26) - Zeile 28; Anspruch	1-9	
				RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
				B01D
				B01J F01N
Dervo	rliegende Recherchenbericht wu	rde für alle Patentansprüche ersteilt	_	
	Recherchenort	Abechlußdatum der Flecherche		Prûfer
	MÜNCHEN	30. Mai 2000	Eij	kenboom, A
X : von Y : von ande A : tech O : nich	ATEGORIE DER GENANNTEN DOK besonderer Bedeutung allein betrach besonderer Bedeutung in Verbindung ren Veröffentlichung derselben Kate- nologischer Hintengrund bechriftliche Offenbarung chentiferatur.	tet E : älteres Patentdol nach dem Anmel mit einer D : in der Anmeldun jorie L : aus anderen	kument, das jedo dedatum veröffer g angeführtes Do nden angeführtes	itlicht worden ist kurnent

O FORM 1503 03.8

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 99 12 3380

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

30-05-2000

	Recherchenberi ihrtes Patentdok		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP	0890389	A	13-01-1999	DE	19825207 A	14-01-1999
WO	9856492	Α	17-12-1998	DE EP	19724545 A 0989903 A	24-12-1998 05-04-2000
EP	0778072	Α	11-06-1997	US JP	5727385 A 9155200 A	17-03-1998 17-06-1993
EP	0664147	A	26-07-1995	JP DE DE US	7155601 A 69503527 D 69503527 T 5849254 A	20-06-199! 27-08-199! 29-04-199! 15-12-199!
				DE	69503527 T	

EPO FORM PO461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82